

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

| | | |
|--|-----------|--|
| (51) 国際特許分類7 D06M 15/263, D04H 1/40, C08J 7/00, C08F 2/00, 20/06, A61F 5/44, 13/15, B01J 20/26 | A1 | (11) 国際公開番号 WO00/55418 (43) 国際公開日 2000年9月21日(21.09.00) |
| (21) 国際出願番号 PCT/JP00/01601 (22) 国際出願日 2000年3月16日(16.03.00) (30) 優先権データ 特願平11/69837 1999年3月16日(16.03.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)[JP/JP] 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 加藤浩二(KATO, Kouji)[JP/JP] 伊藤喜一(ITO, Kiichi)[JP/JP] 森 義昭(MORI, Yoshiaki)[JP/JP] 〒510-8530 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社 四日市事業所内 Mie, (JP) (74) 代理人 釜田淳爾, 外(KAMATA, Junji et al.) 〒104-0031 東京都中央区京橋一丁目5番5号 KRFビル5階 Tokyo, (JP) | | (81) 指定国 AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM) 添付公開書類 国際調査報告書 |
| (54)Title: WATER-ABSORBING COMPOSITE AND PROCESS FOR CONTINUOUSLY PRODUCING THE SAME (54)発明の名称 吸水性複合体及びその連続製造方法 (57) Abstract A process for continuously producing a water-absorbing composite, characterized by comprising: a step for composite formation in which an aqueous solution of one or more polymerizable monomers comprising as a major component an unsaturated carboxylic acid in which 20% or more of the carboxyl groups have been neutralized is dropped as droplets, while being polymerized, onto a fibrous base being sent to the dropping point to thereby adhere the resin particles being polymerized to the fibrous base, and the polymerization is completed after the adhesion to form a particle/base composite; and a step for surface crosslinking in which a crosslinking agent having two or more functional groups reactive with carboxyl and/or carboxylate groups is added to and reacted with the composite in the presence of 1 to 100 parts by weight of water per 100 parts by weight of the resin particles derived from the polymerizable monomers and contained in the composite. By the process, a highly water-absorbing composite excellent in water absorption and water retention can be continuously and efficiently produced. | | |

(57)要約

カルボキシル基の20%以上が中和している不飽和カルボン酸を主成分とする重合性モノマー水溶液を液滴状で重合させつつ落下させ、落下点に繊維質基材を送入することにより重合途上の樹脂粒子を繊維質基材に付着させ、付着後に重合を完了させて粒子-基材複合体を形成させる複合化工程；および、該複合体に、カルボキシル基および／またはカルボキシート基と反応しうる2個以上の官能基を有する架橋剤を、該複合体中の重合性モノマー由来の樹脂粒子100重量部につき1～100重量部の水の存在下で添加して反応させる表面架橋工程を含むことを特徴とする吸水性複合体の連続製造方法を開示する。該連続製造方法によれば、吸水能および保水能が高い吸水性複合体を連続的に効率よく製造することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

| | | | |
|-----------------|------------|-------------------|---------------|
| AE アラブ首長国連邦 | DM ドミニカ | KZ カザフスタン | RU ロシア |
| AG アンティグア・バーブーダ | DZ アルジェリア | LC セントルシア | SD スーダン |
| AL アルバニア | EE エストニア | LI リヒテンシュタイン | SE スウェーデン |
| AM アルメニア | ES スペイン | LK スリ・ランカ | SG シンガポール |
| AT オーストリア | FI フィンランド | LR リベリア | SI スロヴェニア |
| AU オーストラリア | FR フランス | LS レソト | SK スロヴァキア |
| AZ アゼルバイジャン | GA ガボン | LT リトアニア | SL シェラ・レオネ |
| BA ボスニア・ヘルツェゴビナ | GB 英国 | LU ルクセンブルグ | SN セネガル |
| BB バルバドス | GD グレナダ | LV ラトヴィア | SZ スワジランド |
| BE ベルギー | GE グルジア | MA モロッコ | TD チャード |
| BF ブルキナ・ファソ | GH ガーナ | MC モナコ | TG トーゴ |
| BG ブルガリア | GM ガンビア | MD モルドヴァ | TJ タジキスタン |
| BJ ベナン | GN ギニア | MG マダガスカル | TM トルクメニスタン |
| BR ブラジル | GR ギリシャ | MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア | TR トルコ |
| BY ベラルーシ | GW ギニア・ビサウ | 共和国 | TT トリニダード・トバゴ |
| CA カナダ | HR クロアチア | ML マリ | TZ タンザニア |
| CF 中央アフリカ | HU ハンガリー | MN モンゴル | UA ウクライナ |
| CG コンゴ | ID インドネシア | MR モリタニア | UG ウガンダ |
| CH スイス | IE アイルランド | MW マラウイ | US 米国 |
| CI ニートジボアール | IL イスラエル | MX メキシコ | UZ ウズベキスタン |
| CM カメルーン | IN インド | MZ モザンビーク | VN ベトナム |
| CN 中国 | IS アイスランド | NE ニジェール | YU ニューゴスラヴィア |
| CR コスタ・リカ | IT イタリア | NL オランダ | ZA 南アフリカ共和国 |
| CU キューバ | JP 日本 | NO ノルウェー | ZW ジンバブエ |
| CY キプロス | KE ケニア | NZ ニュージーランド | |
| CZ チェコ | KG キルギスタン | PL ポーランド | |
| DE ドイツ | KP 北朝鮮 | PT ポルトガル | |
| DK デンマーク | KR 韓国 | RO ルーマニア | |

明 細 書

吸水性複合体の連続製造方法

技術分野

本発明は、不織布のような繊維質基材に吸水性樹脂粒子が結着している吸水性複合体を連続的に製造する方法に関するものである。本発明の製造方法で製造された吸水性複合体は、いわゆる紙おむつや生理用ナプキンなどのような吸水性物品の製造に用いるのに好適である。

背景技術

紙、パルプ、不織布、スポンジ状ウレタン樹脂等は吸水性が高いために、従来から保水剤として生理用ナプキン、紙おむつ等を始めとする各種の衛生用品及び農業用資材等に使用されてきた。しかし、これらの吸水性材料はその吸水量が自重の10～50倍程度に過ぎない。このため、多量の水を吸水又は保持させるためには多量の材料が必要とされ、著しく嵩高になるという問題があった。また、吸水した材料を加圧すると、簡単に水分を放出してしまう等の欠点もあった。

この種の吸水材料の上記欠点を改善することを目的として、近年、高吸水性の種々の高分子材料が提案されている。例えば、澱粉のグラフト重合体（特公昭53-46199号公報等）、セルロース変性体（特開昭50-80376号公報等）、水溶性ポリマーの架橋物（特公昭43-23462号公報等）、自己架橋型アクリル酸アルカリ金属塩ポリマー（特公昭54-30710号公報等）等が提案されている。

これらの吸水性ポリマーの吸水性能はかなり高いレベルに達しているが、その殆どが粉末状であるために、例えば、生理用ナプキン、紙おむつ等の衛生材料として使用するためにはティッシュ、不織布、綿等の基材上に吸水性樹脂粉末を均一に分散させる必要がある。しかし、公知の方法で分散させた吸水性樹脂粉末は、繊維質基材上に安定性良く固定することが困難であり、均一に分散させた後でも一部局所に集合化することが多く、また、吸水後の膨潤ゲルも安定性良く繊維質

基材上に固定されずに繊維質基材から容易に移動してしまうという欠点があった。このような移動を防ぐために吸水性樹脂粉末をフラッフバルブ等に接着剤で接着すると、接着剤により吸水性樹脂粉末が吸水して膨潤が阻害されるので、一般に樹脂粒子本来の吸水性能が発現しなくなってしまう。

更に、上記の様な吸水性樹脂粉末を繊維質基材に均一に分散させて吸収体を得る方法では、繊維質基材上からポリマー粉末が漏れやすいばかりか、粉末の取り扱いに伴う煩雑さ、並びに、均一な分散を効率良く行う上でのプロセス上の問題等により、コストも極めて割高にならざるを得なかった。

これらの問題を解決する方法として、アクリル酸系重合性モノマー水溶液をレドックス系開始剤で重合開始させた混合液からなる液滴を繊維質基材に担持させて重合させる方法が提供されている（特開平9-67403号公報）。この方法によれば、吸水性及び吸水速度に優れ、高吸水性ポリマー粒子が繊維質基材上に安定性良く固定化された吸水性複合体を製造しうる。しかし、製品用途によっては、この吸収性複合体よりもさらに一段と高性能な吸収材料が求められている。

従って本発明は、吸水性樹脂粒子の製造と同時に、吸水性樹脂粒子をその本来の吸水性能および保水性能を発現し得るように繊維質基材に固着させることから成る、効率の良い吸水性複合体の連続製造方法を提供することを目的とする。また本発明は、このような性質を有する吸水性複合体を利用した実用性の高い吸水性物品を提供することも目的とする。

発明の開示

本発明者は上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、下記の工程：

- (A) カルボキシル基の20%以上が中和している不飽和カルボン酸を主成分とする重合性モノマー水溶液を液滴状で重合させつつ落下させ、落下点に繊維質基材を送入することにより重合途上の樹脂粒子を繊維質基材に付着させ、付着後に重合を完了させて粒子-基材複合体を形成させる複合化工程
- (B) 該複合体に、カルボキシル基および／またはカルボキシート基と反応しう

る2個以上の官能基を有する架橋剤を、該複合体中の重合性モノマー由来の樹脂粒子100重量部につき1～100重量部の水の存在下で添加して反応させる表面架橋工程

を含むことを特徴とする、本発明の吸水性複合体の連続製造方法を提供するに至った。

本発明の連続製造方法では、表面架橋工程より前に、粒子－基材複合体を構成する樹脂粒子の含水率を10～40重量%に調整する含水率調整工程を行うことができ、複合化工程より後に、粒子－基材複合体を構成する樹脂粒子に残存する重合性モノマーを処理する残存モノマー処理工程を行うことができる。本発明の連続製造方法では、表面架橋工程に供する粒子－基材複合体を構成する樹脂粒子の含水率は10～40重量%であることが好ましい。また、複合化工程で得られる粒子－基材複合体の樹脂粒子の少なくとも一部は、樹脂粒子が相互に結着した凝集粒状体であり、かつこの凝集粒状体を構成する樹脂粒子の一部は繊維質基材に直接には付着していないことが好ましい。

また本発明は、上記の連続製造方法により製造した吸水性複合体も提供する。本発明の吸水性複合体は、例えば40 g/cm²の加圧下において10分間生理食塩水を吸水させたときの吸水量が、該吸水性複合体に担持された吸水性ポリマー1 gあたり15 g以上であることが好ましい。

さらに本発明は、これらの吸水性複合体を用いることを特徴とする吸水性物品も提供する。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の方法により吸水性複合体を連続的に製造する際のフローシートの例である。

図2は、本発明の製造方法における混合工程を実施するために用いるノズル構造の一例を示す概略図である。

図3は、試験例で用いた加圧下吸水速度測定装置の概略図である。

図中において、1は不織布のロール、2は不織布、3は重合室、4は脱水槽、5は蒸留塔、6は表面架橋装置、7は重合性モノマー抽出槽、8は乾燥機、9は吸水性複合体の巻取り機、11はA液用ノズル、12はB液用ノズル、13はA液、14はB液、21はビュレット、22はゴム栓、23は小穴の開いた支持板、24は不織布、25は樹脂粒子である。

発明の詳細な説明

以下において、本発明の吸水性複合体の連続製造方法、吸水性複合体、および吸水性物品について詳細に説明する。

本発明の吸水性複合体の製造方法は、上記の複合化工程と表面架橋工程を含むものである。

複合化工程では、重合性モノマー水溶液を液滴状に分散させた状態で、気相中で重合を行わせる。このような重合方法は公知であり、通常は重合室の上部に設けた液分散装置に重合開始剤を含む重合性モノマー水溶液を供給し、液滴として重合室内を落下させる間に重合が行われる。

複合化工程で用いる重合性モノマーとしては、吸水性樹脂を与えるものであれば任意のものを用いることができるが、通常はアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸が用いられる。所望ならばこれらのいくつかを併用したり、これらに(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどの他のモノマーを併用してもよい。これらのなかでもアクリル酸又はメタクリル酸を用いるのが好ましい。特に好ましいのはアクリル酸であり、通常はアクリル酸単独、又はアクリル酸が50モル%以上、特に80モル%以上を占めるモノマー混合物を用いるのが好ましい。

なお、これらの不飽和カルボン酸は、その少なくとも一部を水溶性塩、例えばアルカリ金属塩やアンモニウム塩として用いるのが好ましく、こうすることにより得られる吸水性樹脂の吸水能を向上させることができる。例えばアクリル酸であれば、20%以上、好ましくは20～90%をアルカリ金属塩やアンモニウム

塩として重合に供することにより、得られる吸水性樹脂の吸水能を著しく向上させることができる。

本発明において重合に供する重合性モノマーの溶液中には、所望ならば少量の架橋剤を含有させることもできる。架橋剤としては、例えば、N, N' -メチレンビス(メタ)アクリルアミドや(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル等を用いることができ、架橋剤の使用量はモノマーに対して通常0.01~1重量%、好ましくは0.05~0.5重量%である。架橋剤の量が多過ぎると、生成する樹脂粒子の吸水能が低下する傾向がある。

モノマー溶液中の重合性モノマー濃度は、遊離型及び塩型のそれぞれの重量の合計で、通常20重量%以上、好ましくは25重量%以上である。モノマー濃度が小さすぎると、適度の粘度の有する液滴の形成が困難であり、樹脂粒子が繊維質基材に付着する際にその形状がくずれ易く、ひいては最終的に得られる吸水性複合体の物性が劣ったものとなり易い。モノマー濃度の上限は、取扱い性などの点から、80重量%程度である。

重合開始剤としては、酸化性を示すラジカル発生剤と還元剤との組合せから成るレドックス系重合開始剤を用いるのが好ましい。ラジカル発生剤としては、過酸化水素を用いるのが好ましいが、過硫酸アンモニウムや過硫酸カリウム等の過硫酸塩、 t -ブチルハイドロパーオキシドやクメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド類、その他、第二セリウム塩、過マンガン酸塩、亜塩素酸塩、次亜塩素酸塩などを用いることができる。これらのラジカル発生剤は、重合性モノマーに対して0.01~10重量%、特に0.1~2重量%となるように用いるのが好ましい。

還元剤としてはL-アスコルビン酸又はそのアルカリ金属塩を用いるのが好ましいが、他にも亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等の亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、酢酸コバルト、硫酸銅、硫酸第一鉄などを用いることもできる。これらの還元剤は、重合性モノマーに対して0.01~10重量%、特に0.1~2重量%となるように用いるのが好ましい。

重合反応は公知の種々の方式で行うことができるが、特願平 10-330283 号明細書に記載の方式に従い、ラジカル発生剤を含む重合性モノマー水溶液と、還元剤を含む重合性モノマー水溶液とを、重合室の上部に相対向して設置されているそれぞれのノズルから液柱状に噴出させ、空中で両液を衝突させて混合すると共に液滴状に分散させる方式により行うのが好ましい(図 2)。例えば、レドックス系重合開始剤を構成する酸化剤と重合性モノマー水溶液を含む第 1 液と、レドックス系重合開始剤を構成する還元剤と重合性モノマー水溶液を含む第 2 液とを気相中で混合する方法を好ましい方法として例示することができる。液滴の大きさは 5~3000 μm 、特に 50~1000 μm が好ましい。両液が混合すると直ちに重合が開始され、引続き液滴内で重合が進行しつつ重合室内を落下する。重合室の雰囲気は重合反応に支障を来さない限り任意である。通常は雰囲気ガスとしては窒素、ヘリウム、炭酸ガスなどを用いるが、空気や水蒸気を用いることもできる。雰囲気温度は通常は室温~150°C、好ましくは室温~100°C である。なお、雰囲気中に水蒸気を送入する場合には、反応に供するモノマー水溶液の濃度や、生成する樹脂粒子に所望の含水率などに基づき、モノマー水溶液からの水分蒸発をどの程度にするかの点から設定すればよい。

本発明では重合室にシート状の繊維質基材を送入し、これを重合室の床面に平行に移動させつつ、その上に落下してくる重合途上の樹脂粒子を付着させることが好ましい。繊維質基材としては、一定の形状に形成されていて、かつ重合途上の樹脂粒子が付着し易いものであればよく、布、紙、パルプ、不織布などを用いることができる。なかでも、繊維質基材が粗に集積されていて樹脂粒子が内部にまで入り込み易く、かつ樹脂粒子が繊維質基材に強く付着することが可能な、フラッフパルプ又は不織布を用いるのが好ましい。特に好ましいのは湿潤状態でも強度の大きい、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアミド、アセテートなどのような(半)合成繊維からなる不織布である。不織布を構成する繊維質基材の繊維の太さは 10~50 μm が好ましく、また不織布の目付量は 10~100 g/m^2 、特に 20~50 g/m^2 であるのが好ましい。

重合進行中の液滴が気相中或いは基材上に接して凝集粒状体を形成する時点での重合率は、3～97%、好ましくは20～97%、さらに好ましくは50～95%であるように諸条件を設定する。この重合率が余り低い場合には、液滴同士が衝突しても凝集粒状体とはならず一体化して大粒子となったり、基材上に液滴が落下した時に液が基材上に広がったり或いは吸収ないし含浸されたりして凝集粒状体の形状で基材に付着させることが不可能になる。また、余り高い場合には、基材との接着力が発現せず、基材と吸水性ポリマーとの固定性が悪くなる。また、複合化工程において、繊維質基材に接した時点における重合性モノマーの重合率は20～97%であることが好ましい。

樹脂粒子は、最終的に得られる吸水性複合体中に50～400 g/m²となるように繊維質基材に付着させる。用途にもよるが一般に80～300 g/m²となるように付着させるのが好ましい。吸水性複合体の樹脂粒子の含有量が少ないと、当然のことながら吸水能が小さくなる。また含有量が多過ぎることは一般に不経済であり、かつ繊維質基材と結合する部分の割合が減少して、繊維質基材との結合力が弱くなる。

本発明の連続製造方法で製造される吸水性複合体を構成する樹脂粒子は、その少なくとも一部が重合途上の樹脂粒子（一次粒子）が相互に結着して凝集粒状体を構成しており、かつこの凝集粒状体を構成する樹脂粒子（一次粒子）の一部は繊維質基材に直接結合していないものであることが好ましい。このような凝集粒状体は比表面積が大きいので吸水速度が大きく、かつ凝集粒状体を構成する一次粒子の一部でしか繊維質基材に結合していないので、吸水して膨潤するに際し繊維質基材から受ける拘束が小さく、吸水能に優れている。また凝集粒状体を構成する一次粒子同士の接合面は一体化しているので、吸水前は勿論のこと吸水後においても、凝集粒状体が一次粒子に崩壊して繊維質基材から脱落することが少ない。樹脂粒子の30重量%以上が凝集粒状体であるのが好ましく、50重量%以上、特に80重量%以上が凝集粒状体であれば更に好ましい。一般に凝集粒状体の比率が大きいほど吸水材としての性能が優れている。凝集粒状体の粒径は実質

的に100～3000 μ mの範囲にあるのが好ましい。粒径が100 μ mより小さいと、吸水性能が十分に発現しない傾向がある。また粒径が3000 μ mより大きくなると、シート状基材との接着力が弱くなる傾向がある。凝集粒状体の比率や粒径は、主として気相中における重合途上の粒子の密度や分布状態、流動状態などを適宜調整することにより制御することができる。例えば凝集粒状体の比率を大きくするには、重合途上の粒子が落下の途中において相互に接触する機会が増加するように、重合室の単位横断面積当たりの落下樹脂量を大きくしたり、重合室内に上昇流を発生させて樹脂粒子の落下速度を遅くしたりすればよい。また重合室内に偏流を発生させて、落下する樹脂粒子の分布に片寄りを生じさせるのも一方法である。

上記により得られた繊維質基材に重合途上の樹脂粒子が付着した粒子－基材複合体は、次いで親水性有機溶媒と接触させて樹脂粒子の保有している水分の一部を除去して、後続する表面架橋を行うのに好適な含水率に調整する含水率調整工程に供することが好ましい。本発明では、粒子－基材複合体中の重合性モノマー由来の樹脂粒子100重量部につき1～100重量部の水の存在下で架橋剤を添加して反応させる。特に架橋剤添加時の樹脂粒子の含水率は10～40重量%であることが好ましい。含水率は多過ぎても少な過ぎても吸水性能の優れた樹脂粒子を得にくくなる傾向がある。なお、本明細書における「含水率」は、樹脂粒子に含まれている水分重量を、樹脂粒子の含水状態の重量を100重量%としたときの重量%で表示したものである。

含水率調整工程で用いる親水性有機溶媒としては、含水率30重量%以下、特に10重量%以下のエタノール、メタノール又はアセトンが好ましい。例えばこのようなエタノール又はメタノールが収容されている脱水槽に粒子－基材複合体を浸漬したのち、樹脂粒子がつぶれない程度に軽く圧搾ロールを通過させたり、風を吹きつけたりして、付着しているエタノールやメタノールを除去する方法を採用することができる。なお、アルコールの除去は、後続する表面架橋剤溶液の付与に支障のない程度に行えばよく、付着しているアルコールを完全に除去する

必要はない。浸漬条件は脱水に供する樹脂粒子の含水率及び目標とする樹脂粒子の含水率により異なるが、通常は室温で30秒～5分間程度浸漬すればよい。重合室から取り出された粒子-基材複合体は、脱水槽に導入するまでの搬送過程で重合がほぼ完了しており、また温度も通常は室温になっているので、脱水槽に導入する前に強制冷却する必要はない。

なお、複合化工程では重合反応に供するモノマー水溶液の濃度や、重合室雰囲気、温度、湿度などを制御することにより、重合室から取り出される粒子-基材複合体の樹脂粒子の含水率を、表面架橋に好適な10～40重量%とすることも可能であり、この方法によるときは上述の含水率調整工程は不必要である。

含水率調整工程で樹脂粒子の含水率を所望の値にまで低下させた粒子-基材複合体は、次いで表面架橋工程に送られる。吸水性樹脂粒子の表面に架橋剤を付与したのち加熱して表面架橋することにより樹脂粒子の特性を改良することは公知であり、表面に選択的に架橋構造が形成される結果、吸水して膨潤するに際し膨潤を阻害せずにその形状を維持することができるものと考えられている。この工程ではまず粒子-基材複合体の樹脂粒子に表面架橋剤の溶液を付与する。表面架橋剤としてはN, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコールビス(メタ)アクリレート等の重合性モノマーと共重合し得る多官能化合物や、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル等のカルボン酸基と反応し得る官能基を複数個有する化合物が用いられる。好ましいのはグリシジル基を有する架橋剤であり、特にポリグリシジルエーテルを用いることが好ましい。これらの表面架橋剤は、通常樹脂粒子(乾燥基準)に対して0.1～1重量%、好ましくは0.2～0.5重量%となるように用いられる。なお、これらの表面架橋剤は、樹脂粒子の表面全体に均一に付与されるように、水やアルコール(エタノールやメタノール等)で希釈して0.1～1重量%、特に0.2～0.5重量%のアルコール溶液として用いるのが好ましい。架橋剤溶液の付与は通常は噴霧器を用いて架橋剤溶液を樹脂粒子に噴霧したり、粒子-基材複合体を反転させて樹脂粒子付着面が下面になるようにして移動させつつ、これに架橋剤溶液を収

容した槽に下部が浸漬しているロールブラシで架橋剤溶液を塗布する方法により行うのが好ましい。なお、架橋剤溶液を過剰に付与したのち、圧搾ロールで樹脂粒子がつぶれない程度に軽く圧搾したり、風を吹きつけたりして、余剰の架橋剤溶液を除去するようにしてもよい。この架橋剤溶液の付与は室温で行えばよい。架橋剤溶液を付与された粒子-基材複合体は、次いで加熱して架橋反応を進行させ、樹脂粒子表面に選択的に架橋構造を形成させる。架橋反応の条件は用いる架橋剤により適宜選択すればよいが、通常は100℃以上の温度で10分間以上反応させる。本発明の連続製造方法により製造される吸水性複合体の吸水性能は、この表面架橋工程までで実質的に決定される。

表面架橋工程を経た粒子-基材複合体は残存モノマー処理工程に送られることが好ましい。粒子-基材複合体の樹脂粒子中には、未反応の重合性モノマーが残存しているが、これらの重合性モノマーは人体に有害なので、この残存モノマー処理工程でその残存量を用途により定まる許容範囲にまで低減させる。

例えば重合性モノマーとして部分中和したアクリル酸を用いた場合には、一般に数百ppm、多い場合には1000ppm以上ものモノマーが残存しているが、紙おむつや生理用ナプキンなどの用途に供する場合には、一般的には残存量は500ppm以下にするのが好ましく、残存量を300ppm以下、特に100ppm以下にまで低減させるのが最も好ましい。

重合性モノマーの処理はいくつかの方法で行うことができる。その一つの方法では、残存モノマーの重合を進行させることにより処理する方法がある。例えば粒子-基材複合体を100～250℃の温度で加熱処理し残存モノマーを重合させる方法、樹脂粒子に重合性モノマーの重合を促進する触媒ないしは触媒成分を付与したのち加熱して、重合性モノマーを重合させる方法がある。例えば前述のレドックス系重合開始剤を用いて重合を行った場合には、ラジカル発生剤が残存していることが多いので樹脂粒子に還元剤溶液を付与すればよい。還元剤としてはレドックス系重合開始剤として用いる亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、L-アスコルビン酸等を用いればよく、通常はこれらを0.5～5重量%水

溶液として樹脂粒子に付与する。還元剤の付与量は乾燥樹脂 100 重量部あたり 0.1～20 重量部でよい。還元剤溶液の付与は、噴霧器を用いてスプレーしたり、還元剤溶液中に浸漬するなど、任意の方法で行うことができる。還元剤を付与した樹脂粒子は次いで加熱して重合性モノマーを重合させる。加熱は例えば 100～150℃で 10～30 分間程度行えばよい。この加熱により樹脂粒子の含水率は低下するが、含水率がいまだ高い場合には更に乾燥機で乾燥して製品の吸水性複合体とすることができる。また、粒子-基材複合体中の樹脂粒子 100 重量部につき 0.01～1 重量部の過酸化物および／またはアゾ化合物を添加した後加熱して、残存モノマー量を低減させることもできる。

さらに残存モノマーの重合を進行させる方法としては、紫外線又は放射線を照射する方法もある。

紫外線を照射する方法では、通常の紫外線ランプを用いればよく、照射強度、照射時間等を用いる繊維質基体の種類、重合性モノマー含浸量等によって決定する。一般的には紫外線ランプの照射強度は 10～200 W/cm、好ましくは 30～120 W/cm であり、照射時間は 0.1 秒～30 分であり、ランプ-複合体の間隔は 2～30 cm である。紫外線を照射する時の雰囲気としては、真空下または窒素、アルゴン、ヘリウム等の無機ガス存在下、または空気中のいずれも使用できる。また照射温度は特に制限はなく、室温で充分その目的を達成することができる。用いる紫外線照射装置にも特に制限はなく、静置状態にて一定時間照射する方法、あるいはベルトコンベアーにて連続的に照射する方法等を用いることができる。

また、この時の複合体中の水分量は、一般的には重合体 1 重量部に対して 0.01～40 重量部、好ましくは 0.1～1.0 重量部とする。0.01 重量部未満又は 40 重量部超過の水分量は、未重合モノマーの低減化に影響を及ぼす傾向がある。この水分量は、複合化工程および／または表面架橋工程での水分量を制御することによって実現することもできるし、また表件架橋工程後に水分量を調節することによって実現することもできる。

また放射線を照射する方法では、電磁性放射線や微粒子性イオン化放射線の様な高エネルギー放射線が用いられる。具体的には、加速電子やガンマー線を例示することができる。照射されるべき線量は、前記複合体中の未重合モノマー量や、水分量等により変化するが、一般的には0.01～100メガラド、好ましくは0.1～50メガラド、である。100メガラド超過の線量では吸水量が極めて小さくなり、また0.01メガラド未満では本発明で目的とする吸水能や、吸水速度が大きく、未重合モノマーが特段に小さいものが得られ難い。

また、この時の複合体中の水分量としては、一般的には繊維質基体1重量部に対して40重量部以下、好ましくは10重量部以下、が採用される。40重量部超過の水分量では吸水速度改良効果が少なく、特に未重合モノマーの低減化に著しい影響を及ぼすので好ましくない。

本発明で複合体に高エネルギー放射線を照射する時の雰囲気としては、真空下または窒素、アルゴン、ヘリウム等の無機ガス存在下、または空気中のいずれであってもよい。好ましい雰囲気は空気であって、空気中で照射を行うと吸水能や吸水速度の大きくかつ未重合モノマーが特段に小さくなる。また照射温度には特に制限はなく、室温で十分にその目的を達成することができる。

未反応の重合性モノマーを処理する他の方法としては、残存モノマーを除去する方法がある。例えば表面架橋工程から取り出された粒子-基材複合体を、冷却したのち、含水有機溶媒中に浸漬して、重合性モノマーを抽出する方法がある。含水有機溶媒としてはエタノール、メタノール、アセトンを用いることができ、その含水率は10～90重量%、特に30～60重量%であるのが好ましい。一般に含水率が高いほど重合性モノマーの除去能が高いが、含水率の高い含水有機溶媒を用いると後続する乾燥工程でのエネルギー消費が多くなる。粒子-基材複合体を含水有機溶媒に浸漬する時間は通常5～30分間程度で十分であり、粒子-基材複合体を揺動させるなど重合性モノマーの抽出を促進する手段を採用するのも好ましい。浸漬処理後は乾燥機で処理して乾燥し、製品の吸水性複合体とする。通常は樹脂粒子の含水率が10%程度となるように乾燥すればよい。

重合性モノマーを除去する更に他の方法としては、粒子-基材複合体を過熱水蒸気又は水蒸気含有ガスで処理する方法がある。例えば110℃の飽和水蒸気を120～150℃に加熱して過熱水蒸気として粒子-基材複合体に接触させることにより、樹脂粒子中の重合性モノマーを低減させることができる。この方法では樹脂粒子中の水が水蒸気となって蒸発する際に、重合性モノマーも同時に気化して樹脂粒子から抜け出るものと考えられる。この方法によれば重合性モノマーの除去と製品の乾燥とを兼ねることができる。

本発明では、上記の複合化工程、表面架橋工程を必須の工程とし、含水率調整工程、残存モノマー処理工程を好ましい工程として行う。その順序は、複合化工程を最初に行った後は任意の順序で行うことができる。好ましい工程順は、複合化工程、表面架橋工程、残存モノマー処理工程を順次行うもの、複合化工程、残存モノマー処理工程、表面架橋工程を順次行うもの、複合化工程、残存モノマー処理工程、含水率調整工程、表面架橋工程を順次行うもの、複合化工程、含水率調整工程、表面架橋工程、残存モノマー処理工程を順次行うものである。

本発明の連続製造方法により吸水性複合体を製造する方法の1例を図1に従って説明すると、ロール(1)に巻かれた目付量35 g/m²のポリエステル不織布(2)を巻き戻しつつ、重合室(3)にその床面に平行に30 m/分で送入する。重合室の上部に還元剤を含む重合性モノマー水溶液Aを噴射するノズルと、酸化剤を含む重合性モノマー水溶液Bを噴射するノズルとを下向きに相対向させ、相対向する2本1組のノズルが1 cm間隔で5対設置されている。その条件は、ノズルの内径が0.18 mm、ノズルの対向角度が30度、ノズル間の対向間隔が3.5 mm、不織布面からノズル開口端までの高さが3 mである。

ノズルには、下記の重合性モノマー水溶液を常温で供給し、それぞれのノズルから5.0 m/秒で噴出させる。重合室には雰囲気温度約20～60℃、湿度約30～100%となるように、その下部から水蒸気を含む空気を供給し、上部から排気する。排気は排ガス処理装置に導入する。

重合性モノマー水溶液A：アクリル酸とアクリル酸ナトリウムとの50重量%水溶液（アクリル酸：アクリル酸ナトリウム＝4：6（モル比））に、過酸化水素をアクリル酸とアクリル酸ナトリウムの合計に対して2.8重量%となるように含有させた水溶液。

重合性モノマー水溶液B：アクリル酸とアクリル酸ナトリウムとの50重量%水溶液（アクリル酸：アクリル酸ナトリウム＝4：6（モル比））に、L-アスコルビン酸ナトリウムをアクリル酸とアクリル酸ナトリウムの合計に対して1.1重量%となるように含有させた水溶液。

ノズルから噴射された重合性モノマー水溶液AとBとは衝突して液滴を形成し、重合しつつ不織布上に落下して、重合率約95%以上の樹脂粒子として不織布に付着する。樹脂粒子の付着量は乾燥樹脂基準で約200g/m²である。樹脂粒子の大きさは約200～1500μmであり、樹脂粒子の約90%は凝集粒状体である。

樹脂粒子が付着した不織布は、脱水槽（4）に送入される。脱水槽には96%エタノールが収容されており、不織布はこのエタノール中に5分間滞留して、含水率が含水樹脂基準で約20%となるように脱水される。脱水槽のエタノールは、含水率が一定に維持されるように、その一部を連続的に抜出して蒸留塔（5）で脱水蒸留したのち、脱水槽に循環する。

脱水槽から取出した樹脂粒子が付着した不織布は、付着しているエタノールを風を吹抜けて除去したのち、表面架橋装置（6）に送入される。ここでは樹脂粒子に先ずエチレングリコールジグリシジルエーテルの0.5重量%エタノール溶液を、樹脂粒子に対し乾燥樹脂基準でエチレングリコールジグリシジルエーテルが0.35重量%となるように噴霧して付与し、次いで約110℃に30分間加熱して表面架橋させる。

表面架橋装置から引出した不織布は、風を吹付けて冷却したのち未反応の重合性モノマー抽出槽（7）に送入される。抽出槽（7）には常温の50重量%含水エタノールが収容されており、不織布はこの含水エタノール中に20分間滞留さ

せる。これにより樹脂粒子の重合性モノマーの含有率は乾燥樹脂基準で約80 ppmに低下する。抽出槽から取出した不織布は内部に水蒸気を送入されている乾燥用ドラム(8)に接触させて、エタノール及び水を蒸発させて除去する。このようにして製造された吸水性複合体は巻取機(9)で巻取り、製品として出荷する。なお抽出槽(7)の含水エタノールは、モノマーが蓄積しないようにその一部を連続的に抜出し、新しい含水エタノールを補給する。

本発明の連続製造方法により製造した吸水性複合体は、高い吸水性を示す。

吸水性複合体の吸水性は多面的な性質であり、吸水性複合体の使用目的に応じて各種の評価方法で評価される。具体的には、吸収する液体として水、生理食塩水または人工尿等を用いて、吸水能(一定時間が経過する間に吸収することができる液体量を、吸水性ポリマー単位重量当たりの重量として表したもの)、保水能(一度液体を吸収した吸水性複合体を一定条件下で脱水処理した後に保持されている液体量を、吸水性ポリマー単位重量当たりの重量で表したもの)、常圧下吸水速度(短期の特定時間が経過する間に吸収することができる液体量を、吸水性ポリマー単位重量当たりの重量として表したもの)、加圧下吸水速度(一定加圧下で短期の特定時間が経過する間に吸収することができる液体量を、吸水性ポリマー単位重量当たりの重量として表したもの)等を測定することにより評価することができる。

本発明の連続製造方法によれば、例えば、JIS K-7224に準じた装置を用いて生理食塩水による加圧下吸水速度を測定したときに次のような吸水性を示す吸水性複合体が提供される。具体的には、 40 g/cm^2 の加圧下において10分間生理食塩水を吸水させたときの吸水量が、該吸水性複合体に担持された吸水性ポリマー1gあたり15g以上である吸水性複合体、 40 g/cm^2 の加圧下において20分間生理食塩水を吸水させたときの吸水量が、該吸水性複合体に担持された吸水性ポリマー1gあたり18g以上である吸水性複合体、 40 g/cm^2 の加圧下において60分間生理食塩水を吸水させたときの吸水量が、該吸水性複合体に担持された吸水性ポリマー1gあたり22g以上である吸水性複合体、

60 g/cm²の加圧下において10分間生理食塩水を吸水させたときの吸水量が、該吸水性複合体に担持された吸水性ポリマー1 gあたり13 g以上である吸水性複合体、60 g/cm²の加圧下において20分間生理食塩水を吸水させたときの吸水量が、該吸水性複合体に担持された吸水性ポリマー1 gあたり15 g以上である吸水性複合体、60 g/cm²の加圧下において60分間生理食塩水を吸水させたときの吸水量が、該吸水性複合体に担持された吸水性ポリマー1 gあたり19 g以上である吸水性複合体が好ましく提供される。

特に、40 g/cm²の加圧下において10分間生理食塩水を吸水させたときの吸水量と、60 g/cm²の加圧下において10分間生理食塩水を吸水させたときの吸水量との和が、該吸水性複合体に担持された吸水性ポリマー1 gあたり28 g以上である吸水性複合体、40 g/cm²の加圧下において20分間生理食塩水を吸水させたときの吸水量と、60 g/cm²の加圧下において20分間生理食塩水を吸水させたときの吸水量との和が、該吸水性複合体に担持された吸水性ポリマー1 gあたり33 g以上である吸水性複合体、40 g/cm²の加圧下において60分間生理食塩水を吸水させたときの吸水量と、60 g/cm²の加圧下において60分間生理食塩水を吸水させたときの吸水量との和が、該吸水性複合体に担持された吸水性ポリマー1 gあたり40 g以上である吸水性複合体が好ましく提供される。これらの吸水性複合体は、使用目的に合わせて適宜選択して用いることができる。

これらの吸水性複合体は、これまで吸水性樹脂が利用されていた様々な用途に用いることができる。「吸水性ポリマー」81～111頁（増田房義、共立出版、1987）、「高吸水性樹脂の開発動向とその用途展開」（大森英三、テクノフォーラム、1987）、田中健治、「工業材料」42巻4号18～25頁、1994、原田信幸、下村忠生、同26～30頁には吸水性樹脂の様々な用途が紹介されており、適宜用いることができる。例えば紙おむつ、生理用品、鮮度保持材、保湿剤、保冷剤、結露防止剤、土壌改良材等が挙げられる。

また更に特開昭63-267370号公報、特開昭63-10667号公報、

特開昭63-295251号公報、特開昭270801号公報、特開昭63-294716号公報、特開昭64-64602号公報、特開平1-231940号公報、特開平1-243927号公報、特開平2-30522号公報、特開平2-153731号公報、特開平3-21385号公報、特開平4-133728号公報、特開平11-156118号公報等に提案されているシート状吸水性複合体の用途にも用いることができる。

以下に実施例、比較例および試験例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

(実施例1)

80重量%のアクリル酸水溶液125重量部に、48.5重量%の水酸化ナトリウム水溶液57.3重量部、水6.4重量部、架橋剤(N, N'-メチレンビスアクリルアミド)0.15重量部と更に酸化剤として30重量%の過酸化水素水溶液5.0重量部を加えて溶液Aを調製した。溶液Aのモノマー濃度は60重量%、中和度は50モル%であった。

これとは別に80重量%のアクリル酸水溶液125重量部に、48.5重量%の水酸化ナトリウム水溶液57.3重量部、水9.9重量部、架橋剤(N, N'-メチレンビスアクリルアミド)0.15重量部と更に還元剤としてL-アスコルビン酸1.5重量部を加えて溶液Bを調製した。溶液Bのモノマー濃度、中和度は溶液Aと同様であった。

図2に示した構造の内径0.13mmの2本のノズルが対になり、ノズルから流出する溶液A、Bの交差角度が30度、ノズル先端の距離が4mmに調節した対向2本ノズルが1cm間隔に5対配置されたノズルに、一方のノズルより前記A液、対向側の一方のノズルより前記B液をそれぞれ液温40℃に加温し、それぞれ流速5m/秒となるようにポンプで供給した。

A液及びB液はそれぞれのノズル対のノズルから液柱状で放出されたところで

合流し、それぞれ約10mmほど液柱を形成した後、液滴となって重合が進行しながら気相中（空气中、温度50℃）を落下し、液滴の一部は気相中で衝突し凝集粒状体を形成し、ノズルの先端より下方3mに設置したポリエステル製不織布基材（目付量：30g/m²）上に落下し、該基材上で重合を完了させた。また同時に液滴の一部は該基材上に落下し、基材上で凝集粒状体を形成後、該基材上で重合を完了させた。このような複合化工程を経て、吸水性ポリマーは該基材上に担持された。基材に担持された吸水性ポリマーの含水率は20重量%であった。

さらに該複合体には0.5重量%エチレングリコールジグリシジルエーテル（EGDGE）のエタノール溶液をEGDGEが担持されたポリマーに対し（乾燥ポリマーベース）、3000重量ppmとなる様噴霧した。EGDGEのエタノール溶液を施した複合体はさらに110℃温風乾燥機により担持されたポリマーの含水率が5%になるまで乾燥し、ポリマー担持量として200g/m²が施された吸水性複合体を得た。

（実施例2）

実施例1と同じ方法で複合化工程まで行い、含水率20重量%の吸水性ポリマーが担持された基材（複合体）を得た。

該複合体には0.5重量%エチレングリコールジグリシジルエーテル（EGDGE）のエタノール溶液をEGDGEが担持されたポリマーに対し（乾燥ポリマーベース）、3000重量ppmとなる様噴霧した。EGDGEのエタノール溶液を施した複合体はさらに蒸気供給装置を具備した通気バンド式乾燥機にて、温度が130℃で、露点が120℃である水蒸気を基材に垂直に吹き付けた。水蒸気と基材との接触時間は2分で、その線速度は0.5m/秒で行った。これにより吸水性複合体を得た。得られた複合体に担持されたポリマーの含水率は5%であり、ポリマー担持量として200g/m²が施された吸水性複合体を得た。

（実施例3）

80重量%のアクリル酸水溶液125重量部に、48.5重量%の水酸化ナトリウム水溶液57.3重量部、水68.8重量部、架橋剤（N，N'-メチレン

ビスアクリルアミド) 0.15 重量部と更に酸化剤として30 重量%の過酸化水素水溶液5.0 重量部を加えて溶液Aを調製した。溶液Aのモノマー濃度は45 重量%、中和度は50モル%であった。

これとは別に80 重量%のアクリル酸水溶液125 重量部に、48.5 重量%の水酸化ナトリウム水溶液57.3 重量部、水72.5 重量部、架橋剤(N,N'-メチレンビスアクリルアミド) 0.15 重量部と更に還元剤としてL-アスコルビン酸1.5 重量部を加えて溶液Bを調製した。溶液Bのモノマー濃度、中和度は溶液Aと同様であった。

図2に示した構造の内径0.13 mmの2本のノズルが対になり、ノズルから流出する溶液A、Bの交差角度が30度、ノズル先端の距離が4 mmに調節した対向2本ノズルが1 cm間隔に5対配置されたノズルに、一方のノズルより前記A液、対向側の一方のノズルより前記B液をそれぞれ液温50℃に加温し、それぞれ流速5 m/秒となるようにポンプで供給した。

A液及びB液はそれぞれのノズル対のノズルを出たところで合流し、それぞれ約10 mmほど液柱を形成した後、液滴となって重合が進行しながら気相中(空气中、温度50℃)を落下し、液滴の一部は気相中で衝突し凝集粒状体を形成し、ノズルの先端より下方3 mに設置したポリエステル製不織布基材(目付量: 30 g/m²)上に落下し、該基材上で重合を完了させた。また同時に液滴の一部は該基材上に落下し、基材上で凝集粒状体を形成後、該基材上で重合を完了させた。このような複合化工程を経て、吸水性ポリマーは該基材上に担持された。基材に担持された吸水性ポリマーの含水率は45 重量%であった。

続いて該複合体に過硫酸カリウム(KPS)の1 重量%水溶液を、過硫酸カリウムが担持されたポリマーに対し(乾燥ポリマーベース)2000 重量ppmとなるよう噴霧した。その後、該複合体は110℃温風乾燥機により担持されたポリマーの含水率が20%になるまで乾燥した。

さらに該複合体には0.5 重量%エチレングリコールジグリシジルエーテル(EGDGE)のエタノール溶液をEGDGEが担持されたポリマーに対し(乾燥ポ

リマーベース)、3000重量ppmとなる様噴霧した。EGDGEのエタノール溶液を施した複合体はさらに110℃温風乾燥機により担持されたポリマーの含水率が5%になるまで乾燥し、ポリマー担持量として200g/m²が施された吸水性複合体を得た。

(実施例4)

含水率45重量%の吸水性ポリマーが担持された基材(複合体)に、亜硫酸水素ナトリウム(NaHSO₃)の0.5重量%水溶液を、亜硫酸水素ナトリウムが担持されたポリマーに対し(乾燥ポリマーベース)1000重量ppmとなるよう噴霧した点を除き、実施例3と同じ方法により吸水性複合体を得た。

(実施例5)

実施例1と同じ方法で複合化工程まで行い、含水率20重量%の吸水性ポリマーが担持された基材(複合体)を得た。

該複合体に1000mJ/cm²の紫外線を照射した後、0.5重量%エチレングリコールジグリシジルエーテル(EGDGE)のエタノール溶液をEGDGEが担持されたポリマーに対し(乾燥ポリマーベース)、3000重量ppmとなる様噴霧した。EGDGEのエタノール溶液を施した複合体はさらに110℃温風乾燥機により、担持されたポリマーの含水率が5%になるまで乾燥し、ポリマー担持量として200g/m²が施された吸水性複合体を得た。

(実施例6)

実施例1と同じ方法で複合化工程まで行い、含水率20重量%の吸水性ポリマーが担持された基材(複合体)を得た。

該複合体にダイナミトロン加速器を装備した電子線装置より、空気雰囲気下20メガラドの線量で電子線を照射して、吸水性複合体を得た。引き続き、0.5重量%エチレングリコールジグリシジルエーテル(EGDGE)のエタノール溶液をEGDGEが担持されたポリマーに対し(乾燥ポリマーベース)、3000重量ppmとなる様噴霧した。EGDGEのエタノール溶液を施した複合体はさらに110℃温風乾燥機により、担持されたポリマーの含水率が5%になるまで乾

燥し、ポリマー担持量として 200 g/m^2 が施された吸水性複合体を得た。

(実施例 7)

実施例 3 と同じ方法で複合化工程まで行い、含水率 45 重量%の吸水性ポリマーが担持された基材（複合体）を得た。

該複合体を、担持されたポリマー 1 重量部（乾燥ポリマーベース）に対し、10 重量部の 30 重量%エタノール水溶液に浸漬し、室温下 30 分間放置した。その後、該複合体はエタノール水溶液から取り出され、さらに 10 重量部のエタノールに浸漬し、室温下 30 分間放置した。エタノールから取り出された複合体はさらに、0.5 重量%エチレングリコールジグリシジルエーテル（EGDGE）のエタノール溶液を EGDGE が担持されたポリマーに対し（乾燥ポリマーベース）、3000 重量 ppm となる様噴霧した。EGDGE のエタノール溶液を施した複合体はさらに 110°C 温風乾燥機により、担持されたポリマーの含水率が 5 % になるまで乾燥し、ポリマー担持量として 200 g/m^2 が施された吸水性複合体を得た。

(実施例 8)

実施例 1 と同じ方法で A 液および B 液を調製した。

図 2 に示した構造の内径 0.13 mm の 2 本のノズルを使用し、ノズル間角度を 30° 、ノズルの先端の間の距離を 4 mm とし、一方のノズルより前記 A 液、他方のノズルより前記 B 液を、それぞれ液温 40°C に加温し、それぞれ流速 5 m / 秒となるようにポンプで供給した。

A 液及び B 液はノズルを出たところで合流し、約 10 mm ほど液柱を形成した後、液滴となって空気（ 60°C ）の上昇気流中を落下した。この液滴をノズルの先端より下方 100 cm に設置したポリエステル製不織布基材（目付量： 30 g/m^2 ）上に落下し、該基材上で重合を完了させた。

基材に担持された吸水性ポリマーの含水率は 30 重量%であった。さらに該複合体には 0.5 重量%エチレングリコールジグリシジルエーテル（EGDGE）のエタノール溶液を、EGDGE が担持されたポリマーに対し（乾燥ポリマーベ

ース)、3000重量ppmとなる様噴霧した。EGDGEのエタノール溶液を施した複合体はさらに110℃温風乾燥機に担持させた吸水性ポリマーの含水率が5%になるまで乾燥し、ポリマー担持量として200g/cm²が施された吸水性複合体を得た。

(実施例9)

実施例3と同じ方法で複合化工程まで行い、含水率45重量%の吸水性ポリマーが担持された基材(複合体)を得た。

該複合体には、0.5重量%エチレングリコールジグリシジルエーテル(EGDGE)のエタノール溶液をEGDGEが担持されたポリマーに対し(乾燥ポリマーベース)、3000重量ppmとなる様噴霧した。EGDGEのエタノール溶液を施した複合体はさらに110℃温風乾燥機により、担持されたポリマーの含水率が5%になるまで乾燥し、ポリマー担持量として200g/m²が施された吸水性複合体を得た。

(実施例10)

実施例1と同じ方法で複合化工程まで行い、含水率25重量%の吸水性ポリマーが担持された基材(複合体)を得た。

該複合体を、110℃温風乾燥機により、担持されたポリマーの含水率が5%になるまで乾燥し、ポリマー担持量として200g/m²が施された吸水性複合体を得た。さらに得られた複合体には、0.5重量%エチレングリコールジグリシジルエーテル(EGDGE)のエタノール溶液をEGDGEが担持されたポリマーに対し(乾燥ポリマーベース)、3000重量ppmとなる様噴霧した。ポリマー担持量として200g/m²が施された吸水性複合体を得た。

(比較例1)

実施例1と同じ方法で複合化工程まで行い、含水率20重量%の吸水性ポリマーが担持された基材(複合体)を得た。

担持されたポリマーの含水率が5%になるまで乾燥し、ポリマー担持量として200g/m²が施された吸水性複合体を得た。

(比較例 2)

100 ml のコニカルフラスコに、水酸化ナトリウム (純度 96 重量%) 13.1 g を採り、氷冷下に純水 39.0 g で溶解した。これにアクリル酸 30 g を徐々に加えて中和した。中和度は約 75%、水溶液中のモノマー濃度として約 45 重量%となった。

これにラジカル重合開始剤として過硫酸カリウムを 0.05 g 採って、上記モノマー水溶液中に溶解させ、 N_2 にて脱気した。

別にポリエステル不織布 (目付量: 30 g/m^2) を 0.583 g 採って、これに上記モノマー水溶液をロールコーターによって不織布全面に塗布して繊維に沿って線条模様に施した。含浸されたモノマー量は、不織布に対して 6.8 重量倍であった。これを、あらかじめ N_2 で脱気して 90°C にした恒温反応槽内に入れた。重合は直ちに起って、部分中和ポリアクリル酸ナトリウムの自己架橋物からなる高吸水性ポリマーがポリエステル不織布にその繊維に沿って線条模様に安定性良く固定された複合体が得られた。

次いで、この複合体の水分量を約 25 重量% (高吸水性ポリマー重量基準であり、以下同様) とし、これにエチレングリコールジグリシジルエーテル 0.012 g (乾燥ポリマー 3000 ppm) を、0.5 重量% エタノール溶液として噴霧してから、 110°C 温風乾燥機を用いて、担持されたポリマーの含水率が 5% になるまで乾燥し、ポリマー担持量として 200 g/m^2 が施された吸水性複合体を得た。

(試験例)

実施例 1～10 および比較例 1～2 で得た各吸水性複合体について、以下の測定と試験を行った。

(1) ポリマーが凝集粒状体となっている比率

吸水性複合体の複数箇所の走査型顕微鏡写真 (SEM 写真) を撮影後、任意に 100 個の粒子を選定して凝集の有無を判定した。凝集粒状体の密度は均一と仮定して、ポリマーが凝集粒状体となっている比率を計算した。

(2) 凝集粒状体の平均粒子径

吸水性複合体の複数箇所のSEM写真を撮影後、任意に100個の粒子を選定して粒子径を計測し、測定値の平均を求めた。

(3) 基材上への落下時の重合率

基材を置く位置にメタノールの液面が位置するように秤量したメタノールが入ったビーカーを設置し、重合を開始させた反応混合物の液滴を気相中で形成し、メタノールが入ったビーカー中へ重合途中の凝集粒状体が落下するようにした。メタノール中のモノマー量を液体クロマトグラフィーで測定した。また、メタノール中のポリマーを130℃で3時間減圧乾燥した後、重量を測定した。それぞれの重量から以下の式により重合率を計算した (M_p はポリマー重量、 M_m はモノマー重量、単位g)。

$$\text{重合率} = \frac{M_p}{M_m + M_p} \times 100$$

(4) 生理食塩水吸水能

300mlのビーカー吸水性複合体を約1.0gおよび濃度0.9%の生理食塩水約200gをそれぞれ秤量して入れてから、約4時間放置して生理食塩水によってポリマーを十分に膨潤させた。次いで、100メッシュ篩で水切りをした後、下記式に従って生理食塩水吸水能を算出した。式中の重量の単位はすべてgである。

$$\text{生理食塩水吸水能} = \frac{\text{吸水後の吸水性複合体の重量} - \text{吸水後の基材単体の重量}}{\text{吸水性複合体に担持されている吸水性ポリマーの重量}}$$

(5) 生理食塩水保水能

複合体に担持された吸水性ポリマーの重量 W_1 が1gとなるように複合体を切断し、250メッシュのナイロン袋(20cm×10cm)に入れ、室温の生理食塩水(濃度0.9重量%)500ml中に30分間浸漬した。次いでナイロン

袋を引上げ、15分間懸垂して水切りしたのち、遠心分離機を用いて90Gで90秒間脱水した。脱水後のナイロン袋の重量 W_2 を測定した。また吸水性ポリマーを担持していない不織布を生体の複合体と同じ大きさに切断し、同様の操作を行い、その重量 W_3 を測定した。生理食塩水の保水能は以下の式にしたがって算出した。ここで $W_1 \sim W_3$ の単位はすべてgである。

$$\text{生理食塩水の保水能} = \frac{W_2 - W_3}{W_1}$$

(6) 常圧下吸水速度

300mlのビーカーに吸水性複合体を約1.0gおよび濃度0.9%の生理食塩水約200gをそれぞれ秤量して入れてから、5分間放置して生理食塩水によってポリマーを膨潤させた。次いで、100メッシュ篩で水切りをした後、上記式に従って生理食塩水吸水能を算出し、これを吸水速度とした。

(7) 加圧下吸水速度

JIS K-7224に準じ、図3に示される装置を用いて生理食塩水による加圧下吸水速度を測定した。予め10cm×10cmに切断した複合体を小孔のあいた支持板に敷いた不織布上に担持された吸水性ポリマーが上になる様にのせ、さらにその上に支持板下に敷いたものを同じ不織布をのせた。さらにその上に所定のおもりをのせ、所定の圧力(40g/cm²または60g/cm²)を複合体にかけた。複合体の下面を0.9%生理食塩水と接触させて複合体が生理食塩水を吸水する量を測定した。開始後10分間、20分間および60分間に吸水した0.9%生理食塩水の量をもって加圧下吸水速度とした。

(8) 残留未反応重合性単量体濃度(残存モノマーの濃度)

吸水性複合体0.5gを精秤し、これを2リットルビーカー中のイオン交換水1リットルに添加し、約10時間攪拌下に充分膨潤させた。膨潤後のポリマーゲルを200メッシュ篩で濾別し、濾過液を高速液体クロマトグラフィーにて分析した。別に既知の濃度を示す単量体標準液を作り、これにより検量線を作って絶

対濃度を求めた。

試験結果を以下の表に示す。

表 1

| | 実施例 | | | | | | | | | | 比較例 | | | | | | | | | |
|--------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|-------|------|--------|----|---|----|---|----|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 1 | 10 | 1 | 10 | 1 | 10 | 1 | 10 | 1 | 2 |
| 複合化後の含水率 | 20 | 20 | 45 | 45 | 20 | 20 | 45 | 30 | 45 | 20 | 20 | 20 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 表面架橋前の含水率 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | (20) | 30 | 45 | 5 | 表面架橋無 | 25 | | | | | | | | |
| 基材上への落下時の重合率 | 82 | 82 | 80 | 80 | 82 | 82 | 80 | 15 | 80 | 82 | 82 | 82 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 凝集粒状体の比率 | 85 | 85 | 85 | 85 | 85 | 85 | 85 | 0 | 85 | 85 | 85 | 85 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 凝集粒状体の平均粒子径 | 550 | 550 | 550 | 550 | 550 | 550 | 550 | 200 | 550 | 550 | 550 | 550 | 粒子形成せず | | | | | | | |
| 生理食塩水吸水能(4時間) | 38 | 38 | 37 | 37 | 37 | 36 | 38 | 34 | 32 | 39 | 40 | 37 | | | | | | | | |
| 生理食塩水保水能 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 34 | 35 | 32 | 28 | 36 | 37 | 35 | | | | | | | | |
| 常圧下吸水速度(5分) | 32 | 32 | 31 | 31 | 32 | 31 | 32 | 26 | 30 | 30 | 30 | 30 | | | | | | | | |
| 加圧下吸水速度 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 40g/cm ² 10分 | 17 | 18 | 17 | 18 | 18 | 18 | 18 | 13 | 14 | 11 | 9 | 11 | | | | | | | | |
| 20分 | 20 | 21 | 20 | 20 | 21 | 21 | 20 | 15 | 16 | 13 | 11 | 13 | | | | | | | | |
| 60分 | 27 | 28 | 27 | 26 | 27 | 27 | 26 | 17 | 19 | 15 | 13 | 15 | | | | | | | | |
| 60g/cm ² 10分 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 12 | 12 | 10 | 8 | 10 | | | | | | | | |
| 20分 | 18 | 18 | 18 | 17 | 18 | 18 | 17 | 14 | 14 | 12 | 10 | 12 | | | | | | | | |
| 60分 | 24 | 25 | 25 | 23 | 24 | 24 | 23 | 16 | 17 | 14 | 11 | 13 | | | | | | | | |
| 40g/cm ² 10分 | 32 | 33 | 32 | 33 | 33 | 33 | 33 | 25 | 26 | 21 | 17 | 21 | | | | | | | | |
| +60g/cm ² 20分 | 38 | 39 | 38 | 37 | 39 | 39 | 37 | 29 | 30 | 25 | 21 | 25 | | | | | | | | |
| 60分 | 51 | 53 | 52 | 49 | 51 | 51 | 49 | 33 | 36 | 29 | 24 | 28 | | | | | | | | |
| 残存モノマーの濃度 | 140 | 80 | 90 | 50 | 60 | 40 | 80 | 180 | 130 | 140 | 150 | 2000 | | | | | | | | |

本発明の連続製造方法により製造した実施例 1 ～ 10 の吸水性複合体は、いずれも生理食塩水吸水能、保水能、常圧下吸水速度、加圧下吸水速度、残存モノマー濃度が満足しうる範囲内であった。特に実施例 1 ～ 7 の吸水性複合体は優れた効果を示した。これに対して、比較例 1 ～ 2 の吸水性複合体は特に加圧下吸水速度が劣っており、満足しうるものではなかった。

産業上の利用の可能性

本発明によれば、吸水能および保水能が高い吸水性複合体を連続的に効率よく製造することができる。このため、本発明の製造方法で製造された吸水性複合体は、いわゆる紙おむつや生理用ナプキンなどのような吸水性物品の製造に用いるのに好適である。

請 求 の 範 囲

1. 下記の工程：

- (A) カルボキシル基の20%以上が中和している不飽和カルボン酸を主成分とする重合性モノマー水溶液を液滴状で重合させつつ落下させ、落下点に繊維質基材を送入することにより重合途上の樹脂粒子を繊維質基材に付着させ、付着後に重合を完了させて粒子-基材複合体を形成させる複合化工程
- (B) 該複合体に、カルボキシル基および／またはカルボキシート基と反応する2個以上の官能基を有する架橋剤を、該複合体中の重合性モノマー由来の樹脂粒子100重量部につき1～100重量部の水の存在下で添加して反応させる表面架橋工程

を含むことを特徴とする吸水性複合体の連続製造方法。

2. 表面架橋工程に供する粒子-基材複合体を構成する樹脂粒子の含水率が10～40重量%である特許請求の範囲第1項に記載の連続製造方法。

3. 表面架橋工程より前に、粒子-基材複合体を構成する樹脂粒子の含水率を10～40重量%に調整する含水率調整工程を含む特許請求の範囲第2項に記載の連続製造方法。

4. 複合化工程より後に、粒子-基材複合体を構成する樹脂粒子に残存する重合性モノマーを処理する残存モノマー処理工程を含む特許請求の範囲第1～3項のいずれかに記載の連続製造方法。

5. 複合化工程、表面架橋工程、残存モノマー処理工程を順次行う特許請求の範囲第4項に記載の連続製造方法。

6. 複合化工程、残存モノマー処理工程、表面架橋工程を順次行う特許請求の範囲第4項に記載の連続製造方法。

7. 複合化工程、残存モノマー処理工程、含水率調整工程、表面架橋工程を順次行う特許請求の範囲第4項に記載の連続製造方法。

8. 複合化工程、含水率調整工程、表面架橋工程、残存モノマー処理工程を順次行う特許請求の範囲第4項に記載の連続製造方法。

9. 複合化工程、含水率調整工程、残存モノマー処理工程、表面架橋工程を順次行う特許請求の範囲第4項に記載の連続製造方法。

10. 不飽和カルボン酸がアクリル酸であることを特徴とする特許請求の範囲第1～9項のいずれかに記載の連続製造方法。

11. アクリル酸のカルボキシル基の20%以上がアルカリ金属塩またはアンモニウム塩に中和されていることを特徴とする特許請求の範囲第10項に記載の連続製造方法。

12. 複合化工程における重合性モノマー水溶液の重合が、レドックス系重合開始剤により開始されることを特徴とする特許請求の範囲第1～11項のいずれかに記載の連続製造方法。

13. 複合化工程における液滴を、レドックス系重合開始剤を構成する酸化剤と重合性モノマー水溶液を含む第1液と、レドックス系重合開始剤を構成する還元剤と重合性モノマー水溶液を含む第2液とを気相中で混合することにより形成することを特徴とする特許請求の範囲第12項に記載の連続製造方法。

14. 液柱状の第1液と液柱状の第2液とを衝突混合することを特徴とする特許請求の範囲第13項に記載の連続製造方法。

15. 複合化工程において、繊維質基材に接した時点における重合性モノマーの重合率が20～97%であることを特徴とする、特許請求の範囲第1～12項のいずれかに記載の連続製造方法。

16. 複合化工程で得られた粒子-基材複合体の樹脂粒子の少なくとも一部は、樹脂粒子が相互に結着した凝集粒状体であり、かつこの凝集粒状体を構成する樹脂粒子の一部は繊維質基材に直接には付着していないことを特徴とする特許請求の範囲第1～13項のいずれかに記載の連続製造方法。

17. 凝集粒状体を構成している樹脂粒子の比率が全樹脂粒子の30重量%以上であることを特徴とする特許請求の範囲第16項に記載の連続製造方法。

18. 凝集粒状体の粒径が100～3000 μ mであることを特徴とする特許請求の範囲第16項または第17項に記載の連続製造方法。

19. 複合化工程によって、繊維質基材に樹脂粒子を $50 \sim 400 \text{ g/m}^2$ で固定化させることを特徴とする特許請求の範囲第1～18項のいずれかに記載の連続製造方法。

20. 架橋剤が、カルボキシル基および／またはカルボキシレート基と反応する基としてグリシジル基を有する化合物である特許請求の範囲第1～19項のいずれかに記載の連続製造方法。

21. グリシジル基を有する化合物がポリグリシジルーエーテルである特許請求の範囲第20項に記載の連続製造方法。

22. 架橋剤を水溶液またはアルコール溶液の状態で粒子-基材複合体に噴霧することを特徴とする特許請求の範囲第1～21項のいずれかに記載の連続製造方法。

23. 含水率調整工程において、粒子-基材複合体を加熱して水分を留去することにより樹脂粒子中に含まれる水分を低減させることを特徴とする特許請求の範囲第3～22項のいずれかに記載の連続製造方法。

24. 含水率調整工程において、粒子-基材複合体を親水性有機溶媒と接触させて樹脂粒子中に含まれる水分を低減させることを特徴とする特許請求の範囲第3～23項のいずれかに記載の連続製造方法。

25. 親水性有機溶媒が、含水率30重量%以下のエタノール、メタノール、アセトンのいずれかまたはその混合物であることを特徴とする特許請求の範囲第24項に記載の連続製造方法。

26. 残存モノマー処理工程において、粒子-基材複合体を $100 \sim 250^\circ\text{C}$ に加熱して、残存モノマー量を低減させることを特徴とする特許請求の範囲第4～25項のいずれかに記載の連続製造方法。

27. 残存モノマー処理工程において、粒子-基材複合体中の樹脂粒子100重量部につき0.01～1重量部の過酸化物および／またはアゾ化合物を添加した後加熱して、残存モノマー量を低減させることを特徴とする特許請求の範囲第4～25項のいずれかに記載の連続製造方法。

28. 残存モノマー処理工程において、粒子-基材複合体に紫外線を照射して、残存モノマー量を低減させることを特徴とする特許請求の範囲第4～25項のいずれかに記載の連続製造方法。

29. 残存モノマー処理工程において、粒子-基材複合体に電磁性放射線または微粒子性イオン化放射線を照射して、残存モノマー量を低減させることを特徴とする特許請求の範囲第4～25項のいずれかに記載の連続製造方法。

30. 残存モノマー処理工程において、粒子-基材複合体中の樹脂粒子100重量部につき0.1～20重量部の還元剤を添加した後加熱して、残存モノマー量を低減させることを特徴とする特許請求の範囲第4～25項のいずれかに記載の連続製造方法。

31. 残存モノマー処理工程において、粒子-基材複合体と重合性モノマーを溶解しうる含水有機溶媒とを接触させて、複合体中に含まれる重合性モノマーを含水有機溶媒に抽出することにより、残存モノマー量を低減させることを特徴とする特許請求の範囲第4～25項のいずれかに記載の連続製造方法。

32. 含水有機溶媒が含水メタノール、含水エタノール、含水アセトンのいずれかまたはその混合物であることを特徴とする特許請求の範囲第31項に記載の連続製造方法。

33. 残存モノマー処理工程において、粒子-基材複合体を温度が80～250℃、露点が50～250℃の範囲にある過熱水蒸気または水蒸気含有ガスと接触させることを特徴とする特許請求の範囲第4～25項のいずれかに記載の連続製造方法。

34. 繊維質基材が不織布からなることを特徴とする特許請求の範囲第1～33項のいずれかに記載の連続製造方法。

35. 不織布が直径10～50 μm の繊維からなることを特徴とする特許請求の範囲第34項に記載の連続製造方法。

36. 不織布の目付量が10～100 g/m^2 であることを特徴とする特許請求の範囲第34項または第35項に記載の連続製造方法。

37. 特許請求の範囲第1～36項のいずれかの連続製造方法により製造した吸水性複合体。

38. 吸水性ポリマーおよび繊維質基材からなる吸水性複合体であって、以下の(1)～(3)の少なくとも1つの条件を満たすことを特徴とする吸水性複合体。

- (1) 40 g/cm^2 の加圧下において10分間生理食塩水を吸水させたときの吸水量が、該吸水性複合体に担持された吸水性ポリマー1gあたり15g以上であること。
- (2) 40 g/cm^2 の加圧下において20分間生理食塩水を吸水させたときの吸水量が、該吸水性複合体に担持された吸水性ポリマー1gあたり18g以上であること。
- (3) 40 g/cm^2 の加圧下において60分間生理食塩水を吸水させたときの吸水量が、該吸水性複合体に担持された吸水性ポリマー1gあたり22g以上であること。

39. 吸水性ポリマーおよび繊維質基材からなる吸水性複合体であって、以下の(1)～(3)の少なくとも1つの条件を満たすことを特徴とする吸水性複合体。

- (1) 60 g/cm^2 の加圧下において10分間生理食塩水を吸水させたときの吸水量が、該吸水性複合体に担持された吸水性ポリマー1gあたり13g以上であること。
- (2) 60 g/cm^2 の加圧下において20分間生理食塩水を吸水させたときの吸水量が、該吸水性複合体に担持された吸水性ポリマー1gあたり15g以上であること。
- (3) 60 g/cm^2 の加圧下において60分間生理食塩水を吸水させたときの吸水量が、該吸水性複合体に担持された吸水性ポリマー1gあたり19g以上であること。

40. 吸水性ポリマーおよび繊維質基材からなる吸水性複合体であって、以下

の(1)～(3)の少なくとも1つの条件を満たすことを特徴とする吸水性複合体。

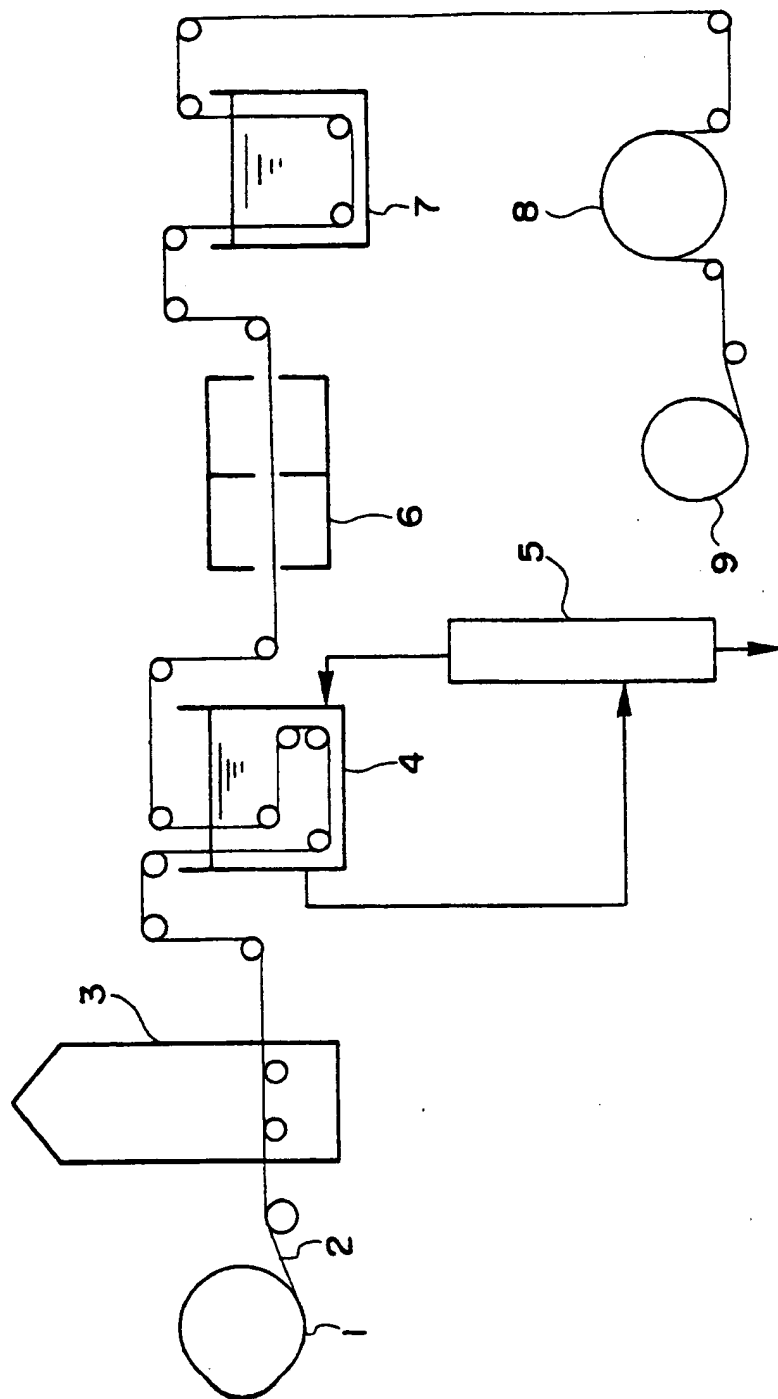
(1) 40 g/cm^2 の加圧下において10分間生理食塩水を吸水させたときの吸水量と、 60 g/cm^2 の加圧下において10分間生理食塩水を吸水させたときの吸水量との和が、該吸水性複合体に担持された吸水性ポリマー1gあたり28g以上であること。

(2) 40 g/cm^2 の加圧下において20分間生理食塩水を吸水させたときの吸水量と、 60 g/cm^2 の加圧下において20分間生理食塩水を吸水させたときの吸水量との和が、該吸水性複合体に担持された吸水性ポリマー1gあたり33g以上であること。

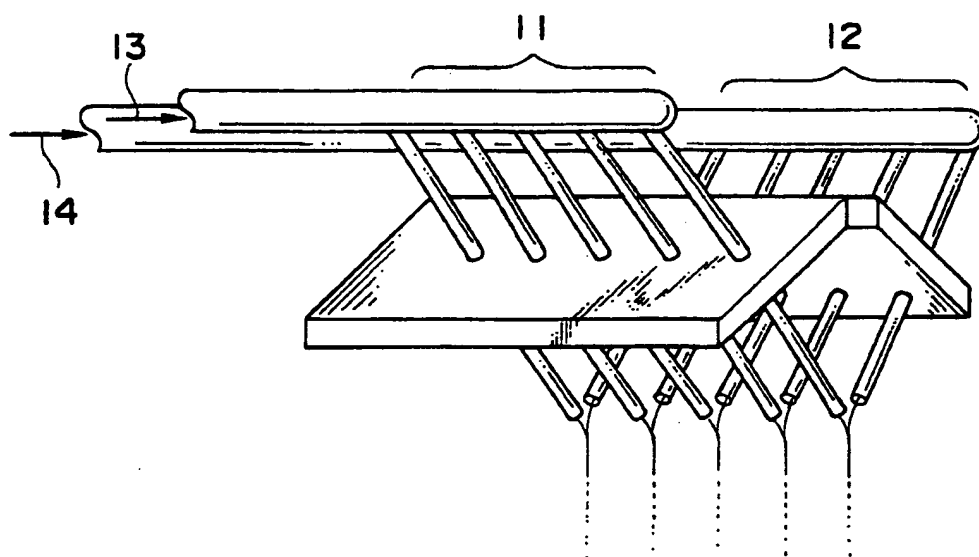
(3) 吸水性複合体、 40 g/cm^2 の加圧下において60分間生理食塩水を吸水させたときの吸水量と、 60 g/cm^2 の加圧下において60分間生理食塩水を吸水させたときの吸水量との和が、該吸水性複合体に担持された吸水性ポリマー1gあたり40g以上であること。

41. 特許請求の範囲第37～40項のいずれかに記載の吸水性複合体を用いることを特徴とする吸水性物品。

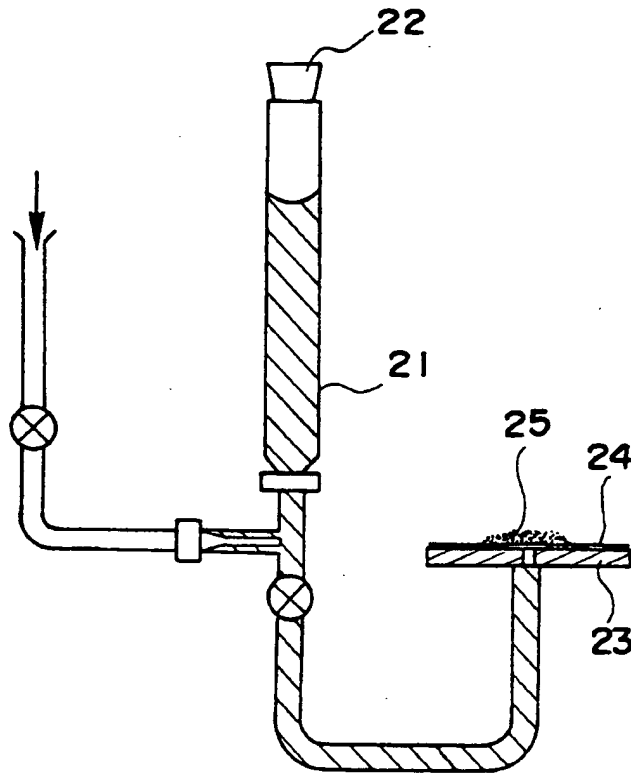
第1図



第2図



第 3 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01601

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ D06M15/263, D04H1/40
 C08J7/00, CEY, C08F2/00, C08F20/06
 A61F5/44, A61F13/15, B01J20/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ D06M15/263, D04H1/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| P, A | JP, 11-93073, A (Kao Corporation), 06 April, 1999 (06.04.99), Full text (Family: none) | 1-41 |
| Y | JP, 10-113556, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 06 May, 1998 (06.05.98), Full text (Family: none) | 1-41 |
| Y | JP, 10-259575, A (Toray Industries, Inc.), 29 September, 1998 (29.09.98), Full text (Family: none) | 1-41 |
| Y | JP, 8-13342, A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 16 January, 1996 (16.01.96), Full text (Family: none) | 1-41 |
| A | JP, 3-27181, A (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 05 February, 1991 (05.02.91), Full text (Family: none) | 1-41 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 06 June, 2000 (06.06.00)

Date of mailing of the international search report
 13 June, 2000 (13.06.00)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/01601

| | | |
|--|--|------------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ D06M15/263, D04H1/40 C08J7/00, CEY, C08F2/00, C08F20/06 A61F5/44, A61F13/15, B01J20/26 | | |
| B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ D06M15/263, D04H1/40 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPI/L | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| P, A | JP, 11-93073, A (花王株式会社), 6. 4月. 1999 (06. 04. 99) 全文献 (ファミリーなし) | 1-41 |
| Y | JP, 10-113556, A (三菱化学株式会社), 6. 5月. 1998 (06. 05. 98) 全文献 (ファミリーなし) | 1-41 |
| Y | JP, 10-259575, A (東レ株式会社), 29. 9月. 1998 (29. 09. 98) 全文献 (ファミリーなし) | 1-41 |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | |
| * 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献 | | |
| 国際調査を完了した日 06. 06. 00 | 国際調査報告の発送日 13.06.00 | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官 (権限のある職員) 真々田 忠 博 電話番号 03-3581-1101 内線 3472 | 4 S 8216 |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y | JP, 8-13342, A (株式会社日本触媒) , 16. 1月. 1996 (16. 01. 96) 全文献 (ファミリーなし) | 1 - 4 1 |
| A | JP, 3-27181, A (日本触媒化学工業株式会社) , 5. 2月. 1991 (05. 02. 91) , 全文献 (ファミリーなし) | 1 - 4 1 |